

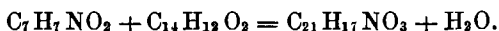
Zum Schluß möchte ich Hrn. R. Blair, dem Leiter des Instituts, und den anderen Autoritäten des Hackney Technical Institute meinen Dank für die Unterstützung aussprechen, durch welche sie mir die Ausführung dieser Versuche erleichtert haben.

London.

641. Romuald Weckowicz: Über die Desyl-anthranilsäure

(Eingegangen am 4. November 1908.)

Anthranilsäure kondensiert sich leicht mit Benzoin nach der Gleichung



Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen beider Komponenten in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler erhält man zuerst eine gelbe Flüssigkeit, die schwach schäumt und dann mit der Zeit zu einem weißen Körper erstarrt, der nach 3—4-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig bei 231—232° schmilzt und chemisch reine Desyl-anthranilsäure darstellt. Die nähere Untersuchung zeigte, daß der dargestellten Säure die Konstitution



zukommt, d. h. bei der Kondensation hat sich Wasser aus dem Hydroxyl des Benzoins und dem einen Wasserstoffatom der Amidogruppe der Anthranilsäure gebildet; der Carbonylsauerstoff des Benzoins tritt also nicht in Reaktion.

0.1291 g Sbst.: 0.3597 g CO₂, 0.0615 g H₂O. — 0.3090 g Sbst.: 13.0 ccm N (23°, 728 mm). — 0.1992 g Sbst.: 6.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

C₂₁H₁₇NO₃. Ber. C 76.13, H 5.13, N 4.22, M 331.

Gef. » 75.98, » 5.33, » 4.53, » 328.

Die Desylanthranilsäure löst sich in der Wärme ziemlich schwer in Methyl- und Äthylalkohol, in Essigsäure, Chloroform, Benzol, Xylol und Nitrobenzol; dagegen ist sie schon in der Kälte sehr leicht löslich im Aceton und kann aus einem Gemische von Aceton mit Äthylalkohol gut umkrystallisiert werden. In verdünnten Alkalien löst sie sich leicht; mit konzentrierten Alkalien gibt die Säure eine klebrige Masse, die beim Erwärmen unter der Flüssigkeit zusammenschmilzt. In alkoholischer Kali- und Natronlösung löst sie sich sehr leicht und gibt gelbe Lösungen. Die Säure ist in konzentrierter Schwefelsäure schon bei ge-

wöhnlicher Temperatur löslich; durch Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure hierzu erhalten wir eine tiefrote Färbung.

Die Desylnthranilsäure gibt keine charakteristischen, krystallisierten Salze; sie sind daher schwer im reinen Zustande erhältlich, und ihre analytischen Daten differieren von den berechneten ziemlich weit.

Das Silbersalz, $C_{21}H_{16}NO_3Ag$, stellt ein gelbliches, amorphes, im Licht sich schwärzendes Pulver dar; es ist in Wasser und Alkohol unlöslich.

Ber. Ag 24.6. Gef. Ag 25.39.

Das Calciumsalz, $(C_{21}H_{16}NO_3)_2Ca$, fällt aus der Calciumchloridlösung, bei genauer Neutralisation mit Ammoniak, aus als weiche, gelbliche Masse, die mit der Zeit erstarrt. Dieses Salz ist in Alkohol und Aceton löslich. Aus der alkoholischen Lösung scheidet Wasser einen amorphen, leicht gelblichen Niederschlag aus. Das Calciumsalz erweicht bei 110° und schmilzt bei $120-125^\circ$.

Ber. Ca 5.71. Gef. Ca 5.09.

Das Magnesiumsalz $(C_{21}H_{16}NO_3)_2Mg$ bildet einen weichen, gelblichen Körper, der sich in Alkohol und Aceton löst.

Ber. Mg 3.63. Gef. Mg 2.85.

Die Barium- und Zinksalze sind ebenfalls von amorpher Struktur und lassen sich nicht umkrystallisieren. Die freie Desylnthranilsäure gibt mit Eisenchlorid einen violettgefärbten Niederschlag.

Das Acetylderivat der Desylnthranilsäure kann man durch Erwärmen der obengenannten Säure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bis zur Siedetemperatur binnen 2—3 Minuten erhalten. Nach Verdünnen mit Wasser bildet sich ein Öl, welches ziemlich schnell erstarrt und dann gut aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Die Acetyl-desylnthranilsäure bildet schöne, weiße Säulen, sie löst sich in Essigsäure und Aceton; am besten kann man sie aus dem ternären Gemisch von Wasser, Alkohol und Aceton krystallisieren. Die Acetyl-desylnthranilsäure schmilzt bei $198-200^\circ$, löst sich sehr leicht in Alkalien und Soda. In der Wärme löst sich diese Säure auch im Barytwasser; nach dem Erkalten der Lösung fällt ein Bariumsalz aus.

Bei der Acetylierung bildet sich auch ein Nebenprodukt (weiße, schöne Säulen), welches keinen Säurecharakter zeigt.

Bessere Ausbeute an Acetylderivat erhält man beim Acetylieren mittels Essigsäureanhydrid und Eisessig.

0.1325 g Sbst.: 0.3550 g CO_2 , 0.0640 g H_2O . — 0.3100 g Sbst.: 11.8 ccm N (24° , 731 mm). — 0.1355 g Sbst.: 3.7 ccm $\frac{1}{10}n$. NaOH.

$C_{23}H_{19}NO_4$. Ber. C 73.95, H 5.13, N 3.76, M 373.

Gef. » 73.07, » 5.40, » 4.10, » 368.

Durch Verseifen dieses Acetylderivats mittels Schwefelsäure erhält man reine Desylnthranilsäure vom Schmp. $231-232^\circ$ zurück.

Das Oxim der Desylnthranilsäure läßt sich in folgender Weise erhalten: man löst 2 g Desylnthranilsäure im Alkohol, gibt 20 ccm n -NaOH und 1 g Hydroxylaminchlorhydrat zu und erwärmt 3 Stunden auf dem Wasserbade.

Nach Eingießen in Wasser und Ansäuern mit Schwefelsäure entsteht ein Öl, das bald erstarrt. Der erhaltene Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigsäure; schwerer löst er sich in Chloroform und Benzol. Aus diesen Solvenzien läßt er sich nicht krystallisieren; dagegen krystallisiert er aus verdünntem Methylalkohol ziemlich gut; man erhält dabei sehr kleine, weiße Nadeln und Säulen. Alle Lösungen des Oxims zeigen eine deutliche violette Fluorescenz. Das Oxim schmilzt bei 185—186°. Es ist löslich in kaltem Ammoniak, Kali- und Natronlauge, sonst löst es sich leichter als sein Ausgangsprodukt, die Desylantranilsäure; in Sodalösung löst es sich erst nach dem Erwärmen.

0.1155 g Sbst.: 0.3110 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.2000 g Sbst.: 15.0 ccm N (19°, 732 mm).

C₂₁H₁₈N₂O₃. Ber. C 72.78, H 5.20, N 8.11.
Gef. » 73.43, » 5.33, » 8.29.

Nitroderivat der Desylantranilsäure. Trägt man die Desylantranilsäure in kleinen Portionen in ein Gemisch von konzentrierter Schwefel- und rauchender Salpetersäure ein, so verläuft die Reaktion sehr energisch; durch Wasser scheidet man aus der Nitrierungslösung einen ziegelroten Körper aus. Dieser löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, in Benzol und Chloroform und in siedender Essigsäure. Aus diesen Lösungen krystallisiert das Nitroprodukt nicht; es besitzt keinen charakteristischen Schmelzpunkt; schon oberhalb 85° zieht es sich zusammen und verfärbt sich ein wenig, zwischen 105—130° schäumt es auf. Das erhaltene Nitroprodukt löst sich in Ammoniak und Alkalien mit braunroter Farbe. Es scheint, daß hier eine Tetranitrodesylantranilsäure vorliegt.

0.2260 g Sbst.: 29.2 ccm N (26°, 740 mm).

C₂₁H₁₈N₅O₁₁. Ber. N 13.72. Gef. N 13.89.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten der Desylantranilsäure gegen Phenylhydrazin: es entsteht hier kein Hydrason, sondern die Reaktion verläuft unerwarteter Weise anders. Beim Erwärmen einer Lösung der Desylantranilsäure in Essigsäure mit Phenylhydrazin entsteht ein gelber Körper, der nach dem Erkalten der Lösung krystallisiert. Der durch Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig gereinigte Körper schmilzt bei 229—230° und stellt eine sauerstofffreie Verbindung, vielleicht eine Base, vor. Dieser so erhaltene Körper ist in gewöhnlichen Flüssigkeiten schwer löslich; löst sich aber leicht im Aceton schon in der Kälte, im Benzol erst nach Erwärmen; er ist unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich leicht schon in der Kälte und gibt dabei eine dunkelviolette Färbung, die auf Zugabe eines Tropfens Salpetersäure in grün übergeht. Aus dieser schwefelsauren Lösung scheidet Wasser einen rötlichen, leicht löslichen

und leicht schmelzenden, nicht krystallinischen Körper aus, der sich nicht acetylieren läßt.

0.1180 g Sbst.: 0.3285 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.2510 g Sbst.: 32.7 ccm N (19°, 730 mm).

C₃₃H₂₇N₅. Ber. C 80.32, H 5.47, N 14.19.

Gef. » 79.28, » 5.94, » 14.36.

Die Arbeit wird vorgesetzt.

Lwów, K. K. Techn. Hochschule.

642. Hugo Weil: Über die Reduktion von Salicylsäure zu Salicylaldehyd.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 19. November 1908.)

Die Reduktion der Salicylsäure ist von Einhorn¹⁾ und seinen Schülern eingehend studiert worden; sie hat zur Pimelinsäure geführt, wobei vermutlich Tetrahydrosalicylsäure als Zwischenprodukt entsteht.

Ferner hat van d. Velden²⁾ Salicylsäure reduziert, ohne dabei zu charakterisierten Derivaten zu gelangen.

Ich habe nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß salicylsaures Natrium mit größter Leichtigkeit durch Natriumamalgam in wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur reduziert wird bei gleichzeitiger Anwesenheit von Borsäure³⁾, und daß dabei keine Spur hydrierter Salicylsäure entsteht, sondern als einziges charakterisiertes Produkt Salicylaldehyd auftritt. Die Ausbeute an letzterem ist um so größer, je vollständiger er der weiteren Einwirkung des Amalgams entzogen wird, was am besten durch Zusatz eines aromatischen Amins (insbesondere des *p*-Toluidins) zur Reduktionsflüssigkeit erreicht wird.

Es bildet sich dann eine schwer lösliche Schiffsche Base. Auf diese Weise können bis gegen 60% der Theorie an Aldehyd isoliert werden. Der Rest besteht aus Schmieren, vermutlich Kondensationsprodukten des Salicylalkohols.

15 g Salicylsäure werden mit ca. 5.5 g Soda genau neutralisiert und auf 1 l verdünnt, dann 18 g *p*-Toluidin heiß darin gelöst, unter

¹⁾ Diese Berichte **26**, 2913 [1893]; **27**, 331 [1894]; Ann. d. Chem. **286**, 257—277.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. **15**, 165.

³⁾ D. R.-P. Nr. 196 239, übertragen auf Farbenfabriken Elberfeld.